

(19)

JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 11078272 A

(43) Date of publication of application: 23.03.99

(51) Int. Cl

B41N 1/14

B41C 1/10

(21) Application number: 09248761

(22) Date of filing: 12.09.97

US 6048654

(71) Applicant: FUJI PHOTO FILM CO LTD

(72) Inventor: NAKAYAMA TAKAO  
KASAI KIYOSUKE

(54) OFFSET PRINTING METHOD AND OFFSET  
PRINTING ORIGINAL PLATE

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To eliminate alkaline developer by executing an image-like exposure of a printing original plate having a thin layer containing titanium oxide or zinc as a main component on a surface by using an active light, and bringing the exposure surface into contact with printing ink to form a printing surface for receiving ink in an image region.

SOLUTION: An image-like exposure is executed on a printing original plate having a thin layer containing titanium oxide or zinc oxide on a surface by using an active light. The exposure surface is brought into contact with printing ink to form an ink receiving printing surface on an image region. The light for exciting the thin layer containing the titanium oxide or zinc oxide as the main component is a light of a photosensitive range of the corresponding oxide. A surface of the titanium or zinc oxide is irradiated with light to change

hydrophilic/lipophilic property. Thus, an image-like ink holding part and water holding part are formed on a surface of the original plate, the ink can be transferred to the surface to be printed by contact with an image reception sheet such as paper or the like, and hence development is eliminated.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-78272

(43)公開日 平成11年(1999)3月23日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

B 41 N 1/14  
B 41 C 1/10

識別記号

F I

B 41 N 1/14  
B 41 C 1/10

審査請求 未請求 請求項の数 5 OL (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平9-248761

(22)出願日 平成9年(1997)9月12日

(71)出願人 000005201

富士写真フィルム株式会社  
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 中山 隆雄

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写  
真フィルム株式会社内

(72)発明者 笠井 清資

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写  
真フィルム株式会社内

(74)代理人 弁理士 萩野 平 (外3名)

(54)【発明の名称】 オフセット印刷方法及びオフセット印刷用原版

(57)【要約】

【課題】アルカリ現像液を必要とせず、画像部と非画像部の識別性が高く、優れた画質の印刷画面を作りうるオフセット印刷方法を提供する。

【解決手段】表面に酸化チタン又は酸化亜鉛を主成分とする薄層を有する印刷用原版に活性光を用いて像様露光を行い、画像領域がインクを受け入れた印刷面を形成させて印刷を行うことを特徴とする印刷方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】表面に酸化チタン又は酸化亜鉛を主成分とする薄層を有する印刷用原版に該酸化チタン又は酸化亜鉛を励起させる活性光を用いて像様露光を行い、露光面を印刷用インクに接触させて画像領域がインクを受け入れた印刷面を形成させ、該印刷面を印刷される面と接触させてインクを転写することによって印刷を行うことを特徴とする印刷方法。

【請求項2】印刷用原版の印刷面側の表面に設けた酸化チタンを主成分とする薄層が蒸着酸化チタンの皮膜であることを特徴とする請求項1に記載のオフセット印刷方法。

【請求項3】酸化チタンが主としてアナターゼ型の結晶からなることを特徴とする請求項1又は2に記載のオフセット印刷方法。

【請求項4】オフセット印刷機の版胴の印刷面側の表面に酸化チタン又は酸化亜鉛を主成分とする薄層を設けたことを特徴とする請求項1～3に記載のオフセット印刷方法。

【請求項5】印刷面側の表面に酸化チタン又は酸化亜鉛を主成分とする薄層を有し、請求項1～4に記載のオフセット印刷方法に用いることを特徴とするオフセット印刷用原版。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、一般軽印刷分野、とりわけオフセット印刷、特に簡易に印刷版を製作できる新規なオフセット印刷方法及び印刷版に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】オフセット印刷法は、数多くの印刷方法の中でも印刷版の製作工程が簡単であるために、とくに一般的に用いられてきており、現在の主要な印刷手段となっている。この印刷技術は、油と水の不混和性に基づいており、画像領域には油性材料つまりインクが、非画像領域には湿し水が選択的に保持される。したがって印刷される面と直接あるいはプランケットと称する中間体を介して間接的に接触させると画像部のインクが転写されて印刷が行われる。

【0003】オフセット印刷の主な方法は、アルミニウム基板を支持体としてその上にジアゾ感光層を塗設したPS板である。PS板においては、アルミニウム基板を支持体としてその表面を砂目立て、陽極酸化、その他の諸工程を施してインク受容能と非画像部のインク反発性を強め、耐刷力を向上させ、印刷面の精彩化を図るなどを行い、その表面に印刷用画像を形成させる。したがってオフセット印刷は、簡易性に加えて耐刷力や印刷面の高精彩性などの特性も備わってきている。しかしながら、印刷物の普及に伴って、オフセット印刷法の一層の簡易化が要望され、数多くの簡易印刷方法が提案されて

いる。

【0004】その代表例がAgfa-Gevaert社から市販されたCopyrapid オフセット印刷版をはじめ、米国特許3,511,656号、特開平7-56351号などでも開示されている銀塩拡散転写法による印刷版作製に基づく印刷方法であって、この方法は、1工程で転写画像を作ることができて、かつその画像が親油性であるために、そのまま印刷版とすることができるので、簡易な印刷方法として実用されている。しかしながら、簡易とはいながらこの方法もアルカリ現像液による拡散転写現像工程を必要としている。現像液による現像工程を必要としないさらに簡易な印刷方法が要望されている。

【0005】画像露光を行ったのちのアルカリ現像液による現像工程を省略した簡易印刷版の製作方法の開発は上記の背景から行われてきた。現像工程を省略できることから無処理刷版とも呼ばれるこの簡易印刷版の技術分野では、これまでに主として

①像様露光による画像記録面上の照射部の熱破壊による像形成、②像様露光による照射部の親油性化（ヒートモード硬化）による画像形成、③同じく照射部の親油性化であるが、光モード硬化によるもの、④ジアゾ化合物の光分解による表面性質の変化、⑤画像部のヒートモード溶融熱転写などの諸原理に基づく手段が提案されている。

【0006】そのような従来技術には例えば次のようなものがある。

(1) Brown等の米国特許第3,506,779号。印刷版材に偏光したレーザービームで像様露光する方法。露光した領域は、気化され、凹又は凸状画素を形成する。

(2) Caddellの米国特許第3,549,733号。高分子表面層に、当該層を分解して印刷版の表面に凹部を形成するのに充分な強度のコントロールされたレーザービームに当てて、印刷版を製造する方法。

(3) Burnettの米国特許第3,574,657号。アリル樹脂層を加熱パターンに曝露することによって、硬化画像を形成する印刷版の製造方法。

(4) Mukherjeeの米国特許第3,739,033号。フェノール樹脂、ヒドロキシエチルセルロースエーテル及び光開始剤を含む親水性画像形成層に像様露光して露光領域を親油性とし、未露光領域が親水性のまま残す方法。

(5) Barkerの米国特許第3,832,948号。プラスチック基体で支持された放射線吸収薄膜の表面をコヒーレント放射線でスキャンしてレリーフ面を形成する印刷版。

(6) Landsmanの米国特許第3,945,318号。レーザービーム照射部分を平版面に転写して、平版印刷版を作製する方法。

(7) Eamesの米国特許第3,962,513号。透明

基体、レーザーエネルギーを吸収する粒子を含む層、及びインク受容樹脂の層を有する転写フィルムを、レーザービームで露光して平版面への転写を行う印刷版の製造方法。

(8) Petersonの米国特許第3, 964, 389号。透明基体及びレーザーエネルギーを吸収する粒子を含む層を有する転写フィルムを、レーザービームで露光して平版面への転写を行う、印刷版の製造方法。

(9) Uhligの米国特許第4, 034, 183号。レーザー光の像様露光で露光領域を親油性にし、それによって平版印刷版を形成する平版印刷版。

【0007】(10) Caddell等の米国特許第4, 054, 094号。支持体、その支持体上にあるポリマー層、及びそのポリマー層上にある硬質親水性材料の薄いトップコーティングを含んでなる平版印刷版。レーザービームを用いてこの印刷版の表面をエッチングしてインク受容性にする。

(11) Pacanskyの米国特許第4, 081, 572号。熱によって疎水性状態に選択的に像様に変換することができるカルボン酸官能基を有する親水性ポリマーのコーティングを含む印刷版。

(12) Kitajima等の米国特許第4, 334, 006号。写真材料に像様露光を与え、剥離性現像キャリヤシートと接触させて加熱して現像したのちキャリヤシートを写真材料から剥離させる画像形成方法。

(13) Schwartz等の米国特許第4, 693, 958号。赤外レーザーのビーム等によって像様露光して硬化し露光された領域を親油性にする平版印刷版。

(14) Fromson等の米国特許第4, 731, 317号。粒状エネルギー吸収材料と予混合したジアゾ樹脂コーティング層を放射線照射により像様変換する平版印刷版。

(15) Hirai等の米国特許第5, 238, 778号。着色剤、熱可融性物質及び光硬化性組成物を含有する熱転写層に像様に熱を加えて、親水性面を有する記録材料上に画像を転写し、転写した画像を化学線に対して露光してそれを硬化する。

(16) Lewis等の米国特許第5, 353, 705号。レーザー装置によって上層を破壊して画像形成する平版印刷版。

(17) Lewis等の米国特許第5, 385, 092号。赤外レーザー装置を用いて画像形成する平版印刷版。

(18) Reardon等の米国特許第5, 395, 729号。カラーブルーフ及び平版印刷版に有用なレーザー誘導熱転写プロセス。

(19) 欧州特許出願第0001068号。親水性多孔性陽極酸化層をその上に有し、そして昇華によって多孔性層の中及び上に親油性像を付着させるアルミニウム基体を提供して平版印刷版を調製するプロセス。

【0008】これらは、製版に際して現像液を必要としないように考案されているが、親油性領域と親水性領域

との差異が不十分であること、したがって印刷画像の画質が劣ること、解像力が劣り、先鋒度の優れた印刷画面が得にくいこと、画像面の機械的強度が不十分で傷がつきやすいこと、そのために保護膜を設けるなどによって却って簡易性が損なわれること、長時間の印刷に耐える耐久性が不十分なことなどのいずれか一つ以上の欠点を伴っていて、単にアルカリ現像工程を無くすだけでは実用性は伴わないことを示している。印刷上必要とされる諸特性を具备し、かつ簡易に印刷版を製作できる印刷版作成方法への強い要望は、いまだに満たされていない。

【0009】上記した無処理型印刷版作成方法の一つにジルコニアセラミックが光照射によって親水性化することを利用した印刷版作成方法が特開平9-169098号で開示されている。しかし、ジルコニアの光感度は不十分であり、かつ疎水性から親水性への光変換効果が不十分のため画像部と非画像部の識別性が不足している。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとしている課題は、以上に述べたアルカリ現像液を必要としない簡易性を有し、かつ上記した従来開示された技術に見られる使用上の制約や欠点を伴わないオフセット印刷方法を提供することである。具体的には、第1にアルカリ現像液を必要とせず、第2に画像部と非画像部の識別性が高く、第3に高い解像力を有する優れた画質の印刷画面を作りうるオフセット印刷方法を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者たちは、上記の目的を達成するために、鋭意検討の結果、酸化チタン及び酸化亜鉛が光照射によって表面の親水性が変化する現象を認め、これを印刷に応用することによって上記の課題を解決できる可能性を見いだし、これに基づいて本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、下記の通りである。

【0012】1. 表面に酸化チタン又は酸化亜鉛を主成分とする薄層を有する印刷用原版に該酸化チタン又は酸化亜鉛を励起させる活性光を用いて像様露光を行い、露光面を印刷用インクに接触させて画像領域がインクを受け入れた印刷面を形成させ、該印刷面を印刷される面と接触させてインクを転写することによって印刷を行うことを特徴とする印刷方法。

【0013】2. 印刷用原版の印刷面側の表面に設けた酸化チタンを主成分とする薄層が蒸着酸化チタンの皮膜であることを特徴とする前記1に記載のオフセット印刷方法。

【0014】3. 酸化チタンが主としてアナターゼ型の結晶からなることを特徴とする前記1又は2に記載のオフセット印刷方法。

【0015】4. オフセット印刷機の版胴の印刷面側の表面に酸化チタン又は酸化亜鉛を主成分とする薄層を設

けたことを特徴とする前記1～3に記載のオフセット印刷方法。

【0016】5. 印刷面側の表面に酸化チタン又は酸化亜鉛を主成分とする薄層を有し、前記1～4に記載のオフセット印刷方法に用いることを特徴とするオフセット印刷用原版。

【0017】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態について詳細に説明する。本発明は、酸化チタン及び酸化亜鉛が活性光の照射を受けてその表面の親水性／親油性の性質を変えるという特性を有すること、及びその現象を平版印刷に応用する技術を開発したことを特徴点としている。酸化チタンや酸化亜鉛が感光性を有することはよく知られており、とくに酸化亜鉛では、帯電あるいは電圧印加状態で光照射を行って静電画像を得ることができ、これが静電写真分野でエレクトロファックスとして実用された。しかしながら、活性光の照射によって表面の親水性／親油性の性質が変化するという特性は上記の光電的電荷生成とは関連なくあらたに見いだした現象であつて、酸化チタン及び酸化亜鉛の感光性を電子写真分野への利用が研究された当時には気づかなかった現象である。まして、この表面の性質変化をオフセット印刷に応用するという本発明の着想は新しい技術思想である。

【0018】本発明の感光体としては、酸化チタン及び酸化亜鉛のいずれも利用できるが、特に酸化チタンが感度（つまり表面性の光変化特性）などの点で好ましい。酸化チタンは、イルメナイトやチタンスラグの硫酸加熱焼成、あるいは加熱塩素化後酸素酸化など既知の任意の方法で作られたものを使用できる。あるいは後述するように金属チタンを用いて印刷版製作段階で真空蒸着によって酸化物皮膜とする方法も用いることができる。

【0019】酸化チタン（又は酸化亜鉛）を含有する層を原版の表面に設けるには、たとえば、①酸化チタン微結晶（又は酸化亜鉛微結晶）の分散物を印刷版の原版上に塗設する方法、②塗設したのち焼成してバインダーを減量或いは除去する方法、③印刷版の原版上に酸化チタン（又は酸化亜鉛）を蒸着する方法、④例えばチタニウムブトキシドのようなチタン有機化合物を塗布し、それを酸化焼成して酸化チタン層を設ける方法など、既知の任意の方法を用いることができる。本発明においては、真空蒸着による酸化チタン層が特に好ましい。

【0020】上記①又は②の酸化チタン微結晶を塗設する方法には、具体的には無定形酸化チタン微結晶分散物を塗布したのち、焼成してアナターゼまたはルチル型の結晶酸化チタン層とする方法、酸化チタンと酸化シリコンの混合分散物を塗布して表面層を形成させる方法、酸化チタンとオルガノポリシロキサンまたはそのモノマーとの混合物を塗布する方法などがある。また、酸化物層の中に酸化物と共存するできるポリマーバインダーに分散して塗布することもできる。酸化物微粒子のバインダ

ーには、ポリエチレンなどのポリアルキレンポリマー、ポリブタジエン、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ポリ酢酸ビニル、ポリ巣酸ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリビニルアルコール、その酸化樹脂、ポリスチレンなどの疎水性バインダーが好ましい。またこれらの樹脂は混合にて用いてもよい。

【0021】上記③の酸化チタンの真空蒸着を行うには、通常真空蒸着装置内の蒸着用加熱の熱源に金属チタンを置き、真空度  $e \times p (-5 \sim -8) \text{ Torr}$  程度で全ガス圧  $e \times p (-2 \sim -5) \text{ Torr}$ 、酸素分圧比 30～90%になるようにしながら、チタン金属を蒸発させると、蒸着面には酸化チタンの蒸着薄膜が形成される。

【0022】一方、本発明に酸化亜鉛層を使用する場合、その酸化亜鉛層は既知の任意の方法で作ることができる。とくに金属亜鉛板の表面を電解酸化して酸化皮膜を形成させる方法と、真空蒸着によって酸化亜鉛皮膜を形成させる方法が好ましい。酸化亜鉛の蒸着膜は、上記の酸化チタンの蒸着と同様に金属亜鉛を酸素ガス存在下で蒸着して酸化膜を形成させる方法や、酸素のない状態で亜鉛金属膜を形成させたのち、空気中で温度を約700°Cにあげて酸化させる方法を用いることができる。

【0023】蒸着膜の厚みは、酸化チタン層、酸化亜鉛層いずれの場合も 1～100000 オングストロームがよく、好ましくは 10～10000 オングストロームである。さらに好ましくは 3000 オングストローム以下として光干渉の歪みを防ぐのがよい。また、光活性化作用を十分発現させるには厚みが 50 オングストローム以上あることが好都合である。

【0024】酸化チタンはいずれの結晶形のものも使用できるが、とくにアナターゼ型結晶形のものが感度が高く好ましい。アナターゼ型の結晶は、酸化チタンを焼成して得る過程の焼成条件を選ぶことによって得られるることはよく知られている。その場合に、無定形酸化チタンやルチル型酸化チタン結晶が共存していてもよいが、アナターゼ型結晶を 40% 以上、好ましくは 60% 以上含むものが上記の理由から好ましい。

【0025】酸化チタンあるいは酸化亜鉛を主成分とする層における酸化チタンあるいは酸化亜鉛の体積率は、それぞれ 30～100% であり、好ましくは 50% 以上をチタン又は亜鉛の酸化物が占めるのがよく、さらに好ましくはバインダーを含まない酸化物の連続層つまり実質的に 100% であるのがよい。しかしながら、表面の親水性／新油性変化特性は、酸化亜鉛を電子写真感光層に用いるときのような著しい純度による影響はないので、100% に近い純度のもの（例えば 98%）をさらに高純度化する必要はない。それは、本発明においては導電性とは関係ない膜表面の親水性／親油性の性質変化であって離散的な性質であることからも理解できること

である。

【0026】一方、体積率が低いと層の表面の親水性／親油性の特性変化の敏感度が低下する。したがって、酸化物の体積率は、30%以上であることが望ましい。

【0027】本発明において酸化チタン又は酸化亜鉛を主成分とする薄層を励起させる活性光は、酸化物の感光域の光である。酸化チタンは、アナターゼ型が387nm以下、ルチル型が413nm以下、酸化亜鉛は387nm以下に感光域を有するので、水銀灯、タンクスチルハロゲンランプ、その他のメタルハライドランプ、キセノン灯などを用いることが出来る。また、335nmの発振波長を有するヘリウムカドミウムレーザー、351.1～363.8nmの発振波長を有する水冷アルゴンレーザーも適用できる。そのほかレーザー発振が確認されている330nmの発振波長を有する硫化亜鉛レーザー、370nmの発振波長を有する酸化亜鉛レーザー、330～440nmの発振波長を有する硫化亜鉛カドミウムレーザーも適用できる。酸化亜鉛の場合は、分光増感を行ってもよいが、その場合も上記の光源を使用でき、また上記以外に分光増感域に発光スペクトルを有する例えばタンクスチルハロゲンランプなども用いることが出来る。

【0028】本発明に係わる印刷版は、いろいろの形態で用いることができる。例えば、金属板の表面に酸化チタン層を設けてそれを版間に巻き付けて印刷版とする方法、その金属板としては、アルミニウム板、ステンレス鋼、ニッケル、銅板が好ましく、また可撓性（フレキシブル）な金属板を用いることが出来る。また、ポリエチレン類やセルローズエステルなどのフレキシブルなプラスチック支持体も用いることが出来る。防水加工紙、ポリエチレン積層紙、含浸紙などの支持体上に酸化物層を設けてもよく、それを印刷版として使用してもよい。

【0029】本発明において、酸化チタン（又は酸化亜鉛）の層を支持体上に設ける場合、使用される支持体としては、寸度的に安定な板状物であり、例えば、紙、プラスチック（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）がラミネートされた紙、金属板（例えば、アルミニウム、亜鉛、銅、ステンレス等）、プラスチックフィルム（例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等）、上記のごとき金属がラミネート、もしくは蒸着された紙、もしくはプラスチックフィルム等が含まれる。

【0030】好ましい支持体は、ポリエチレンフィルム、アルミニウム板又は印刷機上で腐食しにくいSUS板であり、その中でも寸法安定性がよく、比較的安価であるアルミニウム板は特に好ましい。好適なアルミニウム板は、純アルミニウム板およびアルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板であり、更にアルミニ

ウムがラミネートもしくは蒸着されたプラスチックフィルムでもよい。アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタンなどがある。合金中の異元素の含有量は高々10重量%以下である。本発明において特に好適なアルミニウムは、純アルミニウムであるが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を含有するものでもよい。このように本発明に適用されるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、従来より公知公用の素材のアルミニウム板を適宜に利用することができる。本発明で用いられる支持板の厚みはおよそ0.1mm～0.6mm程度、好ましくは0.15mm～0.4mm、特に好ましくは0.2mm～0.3mmである。

【0031】アルミニウム板を粗面化するに先立ち、所望により、表面の圧延油を除去するための例えば界面活性剤、有機溶剤またはアルカリ性水溶液などによる脱脂処理が行われる。アルミニウム板の表面の粗面化処理は、種々の方法により行われるが、例えば、機械的に粗面化する方法、電気化学的に表面を溶解粗面化する方法および化学的に表面を選択溶解させる方法により行われる。機械的方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、プラスト研磨法、バフ研磨法などの公知の方法を用いることができる。また、電気化学的な粗面化法としては塩酸または硝酸電解液中で交流または直流により行う方法がある。また、特開昭54-63902号に開示されているように両者を組み合わせた方法も利用することができる。この様に粗面化されたアルミニウム板は、必要に応じてアルカリエッティング処理および中和処理された後、所望により表面の保水性や耐摩耗性を高めるために陽極酸化処理が施される。アルミニウム板の陽極酸化処理に用いられる電解質としては、多孔質酸化皮膜を形成する種々の電解質の使用が可能で、一般的には硫酸、塩酸、磷酸、クロム酸あるいはそれらの混酸が用いられる。それらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。

【0032】陽極酸化の処理条件は用いる電解質により種々変わるので一概に特定し得ないが一般的には電解質の濃度が1～80重量%溶液、液温は5～70℃、電流密度5～60A/dm<sup>2</sup>、電圧1～100V、電解時間10秒～5分の範囲であれば適当である。耐刷性を向上させるための陽極酸化皮膜の量は1.0g/m<sup>2</sup>より少ないと耐刷性が不十分で、印刷版の非画像部に傷が付き易くなつて、印刷時に傷の部分にインキが付着するいわゆる「傷汚れ」が生じ易くなる。酸化チタンあるいは酸化亜鉛の表面層を有する印刷原版は、本来親油性であり、インクを受容するが、画像露光を行うと、光の照射を受けた部分は、親水性となり、インクを受け付けなくなる。したがって画像露光した印刷原版にオフセット印刷用インクに接触させて非画像領域が湿し水を保持し、画像領域が

インクを受け入れた印刷面を形成させ、該印刷面を印刷される面と接触させてインクを転写することによって印刷が行われる。

【0033】本発明の基本となっている「光の照射による親油性と親水性の間の変化」はきわめて顕著である。画像部と非画像部の親水性と親油性の差が大きいほど識別硬化が顕著であり、印刷面が鮮明となり、同時に耐刷性も大きくなる。親水性と親油性の相違度は、水滴に対する接触角によって表すことができる。親水性が大きいほど水滴は広がりをみせて接触角が小さくなり、逆に水滴を反発する（はっ水性つまり親油性）場合は接触角が大きくなる。つまり、本発明の酸化亜鉛又は酸化チタン表面層を有する原版は、本来水に対して高い接触角を有しているが、活性光の照射を受けるとその接触角が急激に低下し、親油性のインクをはじく性質に変化するので、版面上に画像状にインク保持部と水保持部ができる紙などの受像シートと接触することによってその被印刷面にインクが転写される。

【0034】好ましい照射光の強さは、酸化チタン又は酸化亜鉛の画像形成層の性質によって異なり、又照射光量とともに接触角が減少するので画像／非画像の識別性目標レベルによっても変わる性格の紫外光であるが、通常は、印刷用画像で変調する前の面露光強度が酸化チタン、酸化亜鉛とも $0.05 \sim 1.0 \text{ joule/cm}^2$ 、好ましくは $0.2 \sim 1.0 \text{ joule/cm}^2$ 、より好ましくは $0.5$ から $5 \text{ joule/cm}^2$ である。また、光照射には相反則がほぼ成立しており、例えば $1.0 \text{ mW/cm}^2$ で $100$ 秒の露光を行っても、 $1 \text{ W/cm}^2$ で $1$ 秒の露光を行っても、同じ効果が得られるので活性光を発光する限り光源の選択には制約はない。

【0035】上記の感光性は、性質及び機構共に従来開示されているジルコニアセラミック（特開平9-169098）の感光性とは異なるものである。たとえば、感度については、ジルコニアセラミックに対しては $7 \text{ W}/\mu\text{m}^2$ のレーザー光と記されており、レーザー光のパルス持続時間を $100$ ナノ秒として $7.0 \text{ joule/cm}^2$ であって酸化チタン層の感度より約1桁低い。機構的には、十分解明されていないが、親油性有機付着物の光剥離反応と考えられており、少なくともジルコニアの光官能機構とは異なっている。酸化チタン又は酸化亜鉛の表面層への画像焼き付け露光を行ったのち、印刷原版は現像処理することなく、そのままオフセット印刷工程に送ることができる。従って通常の公知の平版印刷法に比較して簡易性を中心に多くの利点を有する。すなわち上記したようにアルカリ現像液による化学処理が不要であり、それに伴うワイピング、ブラッシングの操作も不要であり、さらに現像廃液の排出による環境負荷も伴わない。

【0036】以上のようにして得られた平版印刷版の露光部は十分に親水性化しているが、所望により、水洗

水、界面活性剤等を含有するリンス液、アラビアガムや澱粉誘導体を含む不感脂化液で後処理される。本発明の画像記録材料を印刷用版材として使用する場合の後処理としては、これらの処理を種々組み合わせて用いることができる。

【0037】その方法としては、該整面液を浸み込ませたスポンジや脱脂綿にて、平版印刷版上に塗布するか、整面液を満たしたバット中に印刷版を浸漬して塗布する方法や、自動コーティングによる塗布などが適用される。また、塗布した後でスキージ、あるいは、スキージローラーで、その塗布量を均一にすることは、より好ましい結果を与える。整面液の塗布量は一般に $0.03 \sim 0.8 \text{ g/m}^2$ （乾燥重量）が適当である。この様な処理によって得られた平版印刷版はオフセット印刷機等にかけられ、多数枚の印刷に用いられる。

【0038】

【実施例】以下本発明の実施態様の具体的な内容と効果を実施例によって示すが、本発明はこれによって限定されるものではない。

#### 20 実施例1

厚さ $100 \mu$ のステンレス板上に、真空蒸着装置内で $1.5 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ になるように酸素ガス分圧 $70\%$ の条件下でチタン金属片を加熱して二酸化チタンの蒸着薄膜を形成した。この薄膜の結晶成分はX線解析法によって無定型／アナターゼ／ルチル結晶構造の比が $1.5/6.5/2$ であり、 $\text{TiO}_2$ 薄膜の厚さは $900$ オングストロームであった。サイズは $510 \times 400 \text{ mm}$ にカットしてサンプルとした。この表面にボジの画像を有する $400$ 線／インチのリスフィルム原稿を置き、上から石英ガラス板で機械的に密着させた。これにウシオ電気社製US10焼き付け用光源装置ユニレックURM-600形式GH-60201Xを用いて、光強度 $9 \text{ mW/cm}^2$ のもとで $2$ 分間露光を行った。協和界面科学株式会社製CONTACT-ANGLE METER CA-Dを用いて空中水滴法で表面の接触角を測定したところ露光部 $6$ 度、非露光部 $79$ 度を得た。

【0039】この版を、サクライ社製オリバー52片面印刷機にセットし、湿し水を純水、インキを大日本インキ化学工業社製Newchampion Fグロス85墨を用いて一万枚オフセット印刷を行った。スタートから終了まで鮮明な印刷物が得られ、印刷版の損傷もみとめられなかつた。

#### 40 実施例2

9.5重量%アルミニウムに、銅を $0.01$ 重量%、チタンを $0.03$ 重量%、鉄を $0.3$ 重量%、ケイ素を $0.1$ 重量%含有するJIS A 1050アルミニウム材の厚み $0.30 \text{ mm}$ 圧延板を、 $400$ メッシュのパニッシュ（共立工業社製）の $20$ 重量%水性懸濁液と、回転ナイロンブラシ（ $6.10$ -ナイロン）とを用いてその表面を砂目立てした後、よく水で洗浄した。これを $1.5$ 重量%水酸化ナトリウム水溶液（アルミニウム $4.5$ 重量%

含有)に浸漬してアルミニウムの溶解量が $5\text{ g}/\text{m}^2$ になるようにエッチングした後、流水で水洗した。更に、1重量%硝酸で中和し、次に0.7重量%硝酸水溶液(アルミニウム0.5重量%含有)中で、陽極時電圧10.5ボルト、陰極時電圧9.3ボルトの矩形波交番波形電圧(電流比 $r=0.90$ 、特公昭58-5796号公報実施例に記載されている電流波形)を用いて160クローン/ $\text{dm}^2$ の陽極時電気量で電解粗面化処理を行った。水洗後、35℃の10重量%水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬して、アルミニウム溶解量が $1\text{ g}/\text{m}^2$ になるようにエッチングした後、水洗した。次に、50℃、30重量%の硫酸水溶液中に浸漬し、デスマットした後、水洗した。

【0041】さらに、35℃の硫酸20重量%水溶液(アルミニウム0.8重量%含有)中で直流電流を用いて、多孔性陽極酸化皮膜形成処理を行った。即ち電流密度 $1.3\text{ A}/\text{dm}^2$ で電解を行い、電解時間の調節により陽極酸化皮膜重量 $2.7\text{ g}/\text{m}^2$ とした。この支持体を水洗後、70℃のケイ酸ナトリウムの3重量%水溶液に30秒間浸漬処理し、水洗乾燥した。以上のようにして得られたアルミニウム支持体は、マクベスRD920反射濃度計で測定した反射濃度は0.30で、中心線平均粗さは $0.58\text{ }\mu\text{m}$ であった。

【0042】次いでこのアルミニウム支持体を真空蒸着装置内に入れて、 $1.5 \times 10^{-4}\text{ Torr}$ になるように分圧70%酸素ガスの条件下でチタン金属片を電熱加熱して、アルミニウム支持体上に蒸着して二酸化チタン薄膜を形成した。この薄膜の結晶成分はX線解析法によって無定型/アナターゼ/ルチル結晶構造の比が1.5/6.5/2であり、 $\text{TiO}_2$ 薄膜の厚さは900オングストロームであった。サイズは $510 \times 400\text{ mm}$ にカットしてサンプルとした。この表面にポジの画像を有するリスフィルム原稿を置き、上から石英ガラス板で機械的に密着させた。これにウシオ電気社製US10焼き付け用光源装置ユニレックURM-600形式GH-60201Xを用いて、光強度 $9\text{ mW}/\text{cm}^2$ のもとで2分間露光を行った。協和界面科学株式会社製CONTACT-ANGLE METER CA-Dを用いて空中水滴法で表面の接触角を測定したところ露光部5度、非露光部80度を得た。この版を、サクライ社製オリバー52片面印刷機にセットし、湿し水を純水、インキを大日本インキ化学工業社製New Champion Fグロス85墨を用いて500枚オフセット印刷を行った。スタートから終了まで非画像部に汚れのない鮮明な印刷物が得られ、印刷版の損傷もみとめられなかった。この結果から、酸化チタン感光層をアルミニウム支持体上に設けた場合も、インク受容部と湿し水保持部との区別が保たれて作業工程を簡易化できることが示された。

#### 【0043】実施例3

真空蒸着装置中に100ミクロン厚みのSUS板をセットし、 $5 \times 10^{-3}\text{ Torr}$ の真空下でセレン化亜鉛を100

0オングストロームの厚さに蒸着した。これを空気中60℃で2時間酸化処理してSUS板上に酸化亜鉛の薄膜を形成させた。

【0044】この酸化亜鉛皮膜付き100ミクロン厚みのSUS板をサイズは $510 \times 400\text{ mm}$ にカットしてサンプルとした。この表面にポジの画像を有するリスフィルム原稿を置き、上から石英ガラス板で機械的に密着させた。これにウシオ電気社製US10焼き付け用光源装置ユニレックURM-600形式GH-60201Xを用いて、光強度 $9\text{ mW}/\text{cm}^2$ のもとで20分間露光を行った。協和界面科学株式会社製CONTACT-ANGLE METER CA-Dを用いて空中水滴法で表面の接触角を測定したところ露光部17度、非露光部51度を得た。この版を、サクライ社製オリバー52片面印刷機にセットし、湿し水を純水、インキを大日本インキ化学工業社製New Champion Fグロス85墨を用いて500枚オフセット印刷を行った。スタートから終了まで非画像部に汚れのない鮮明な印刷物が得られ、印刷版の損傷もみとめられなかった。この結果から、酸化亜鉛感光層も、インク受容部と湿し水保持部との区別が保たれて作業工程を簡易化できることが示された。

#### 【0045】実施例4

200ミクロン厚みのSUS板の表面を研磨剤(フジミコーポレーション、FO#4000)を水と混合しながら研磨した。粗面粗さは三次元表面粗さ計(小坂研究所製三次元表面粗さ測定装置モデルSE-F1, DU-RJ2U, 解析装置モデルSPA-11)で測定したところ、平均5ミクロンであった。これを水洗、乾燥して支持体とした。このSUS支持体をチタニウムブトキシド(Merrick社製)の10%メタノール溶液に浸漬して引き上げたのち、自然乾燥した。その後、このSUS板を600℃の電気炉で2時間処理した。表面は1500オングストロームの厚みの酸化チタン(アナターゼ型)が生成されていることをX線解析法によって確認した。この表面にポジの画像を有するリスフィルム原稿を置き、上から石英ガラス板で機械的に密着させた。これにウシオ電気社製US10焼き付け用光源装置ユニレックURM-600形式GH-60201Xを用いて、光強度 $9\text{ mW}/\text{cm}^2$ のもとで20分間露光を行った。協和界面科学株式会社製CONTACT-ANGLE METER CA-Dを用いて空中水滴法で表面の接触角を測定したところ非露光部71度、露光部2度を得た。

【0046】この版を、サクライ社製オリバー52片面印刷機にセットし、湿し水を純水、インキを大日本インキ化学工業社製New Champion Fグロス85墨を用いて500枚オフセット印刷を行った。スタートから終了まで非画像部に汚れのない鮮明な印刷物が得られ、印刷版の損傷もみとめられなかった。この結果から、本実施例の方法でSUS板に設けた酸化チタン感光層も、インク受容部と湿し水保持部との区別が保たれて作業工程を簡

易化した印刷が可能なことが示された。

【0047】実施例5

実施例1と同様に作製した印刷用原版試料に、水冷型あるごんイオンレーザーの368.8 nm光をビーム幅35ミクロン ( $1/e^2$  値) に絞り、以下の条件下でレーザー画像を露光した。すなわち、レーザー光径: 45ミクロン ( $1/e^2$  値)

走査速度 : 1.51 m/sec

走査ピッチ : 22.5ミクロン

エネルギー密度 : 9.21 J/cm<sup>2</sup>

サイズは510×400mmにカットしてサンプルとした。この表面に400線/インチのポジの画像を有するリスフィルム原稿を置き、上から石英ガラス板で機械的に密着させた。これにウシオ電気社製USIO焼き付け用光源装置ユニレックURM-600形式GH-60201Xを用いて、光強度9mW/cm<sup>2</sup>のもとで2分間露光を行った。協和界面科学株式会社製CONTACT-ANGLE METER CA-D

を用いて空中水滴法で非露光部表面の接触角を測定したところ79度を得た。

【0048】この版を、サクライ社製オリバー52片面印刷機にセットし、湿し水を純水、インキを大日本インキ化学工業社製Newchampion Fグロス85墨を用いて50枚オフセット印刷を行った。スタートから終了まで鮮明な印刷物が得られ、印刷版の損傷もみとめられなかった。

【0049】

10 【発明の効果】表面に酸化チタン又は酸化亜鉛を主成分とする薄層を有する印刷原版に活性光を照射して露光部を親水性に変えて湿し水を保持させ、未露光部にインクを受容させて印刷を行う本発明の方法によって、印刷原版への像様露光のみで印刷画面が形成され、現像液を不要で、かつ印刷面の鮮明性が保たれたオフセット印刷が可能になる。